1619

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

321

EXPOSÉS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

Publiés sous la direction de

CHR. MUSCELEANU

Professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest

I

CHALEUR SPÉCIFIQUE

ET

THÉORIE DES QUANTA

PREMIÈRE PARTIE

PAR LE

Professeur CHR. MUSCELEANU

PARIS

HERMANN & Cie, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

—

1936

P.I

610

530.141 355.12 = 20

ACTUALITES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.

René AUDUBERT
Directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes Etudes
ÉLECTROCHIMIE THÉORIQUE

J.-P. BECQUEREL
Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle
OPTIQUE ET MAGNÉTISME AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES

G. BERTRAND
Membre de l'Institut
Professeur à l'Institut Pasteur
CHIMIE BIOLOGIQUE

L. BLARINGHEM
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
BIOLOGIE VÉGÉTALE

Georges BOHN
Professeur à la Faculté des Sciences
ZOOLOGIE

J. BORDET
Prix Nobel
Directeur de l'Institut Pasteur de Bruxelles
MICROBIOLOGIE

J. BOSLER
Directeur de l'Observatoire de Marseille
ASTROPHYSIQUE

Léon BRILLOUIN
Professeur au Collège de France
THÉORIE DES QUANTA

Louis de BROGLIE
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
Prix Nobel de Physique
I. PHYSIQUE THÉORIQUE
II. PHILOSOPHIE DES SCIENCES

Maurice de BROGLIE
de l'Académie Française
et de l'Académie des Sciences
PHYSIQUE ATOMIQUE EXPÉRIMENTALE

D. CABRERA
Directeur de l'Institut de Physique et Chimie de Madrid
EXPOSÉS SUR LA THÉORIE DE LA MATIÈRE

E. CARTAN
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
GÉOMÉTRIE

M. CAULLERY
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
BIOLOGIE GÉNÉRALE

L. CAYEUX
Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France
GÉOLOGIE

A. COTTON
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
MAGNÉTO-OPTIQUE

Mme Pierre CURIE
Professeur à la Sorbonne
Prix Nobel de Physique
Prix Nobel de Chimie
RADIOACTIVITÉ ET PHYSIQUE NUCLÉAIRE

Véra DANTCHAKOFF
Ancien professeur à l'Université Columbia (New-York)
Organisateur de l'Institut de Morphogenèse Expérimentale (Moscou Ostankino)
LA CELLULE GERMINALE DANS L'ONTOGENÈSE ET L'ÉVOLUTION

E. DARMOIS
Professeur à la Sorbonne
CHIMIE-PHYSIQUE

K. K. DARROW
Bell Telephone Laboratories
CONDUCTIBILITÉ DANS LES GAZ

Arnaud DENJOY
Professeur à la Sorbonne
THÉORIE DES FONCTIONS DE VARIABLE RÉELLE

J. DUESBERG
Recteur de l'Université de Liège
BIOLOGIE GÉNÉRALE EN RAPPORT AVEC LA CYTOLOGIE

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE

BCU LAUSANNE CENTRAL UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

321

EXPOSÉS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

Publiés sous la direction de

CHR. MUSCELEANU

Professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest

I

CHALEUR SPÉCIFIQUE ET THÉORIE DE QUANTA

PREMIÈRE PARTIE

PAR LE

Professeur CHR. MUSCELEANU

PARIS

HERMANN & CIE, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

—

1936

I. 1619
Univ. „Al. I. Cuza" Fac. de Fizică
— BIBL. DE FIZICĂ —
T. III-610
P. 1

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.
Copyright 1936 by Librairie Scientifique Hermann et Cie, Paris.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I

Introduction

La chaleur spécifique d'un corps est la quantité de chaleur nécessaire à l'unité de masse de ce corps pour élever sa température d'un degré. L'unité de mesure est la calorie, égale à la quantité de chaleur qu'il faut utiliser pour élever d'un degré la température d'un gramme d'eau distillée.

Dans un rapport présenté au congrès international de physique à Paris, Griffiths (1) a recueilli les résultats des recherches faites en vue d'établir une valeur précise pour la calorie. Voici les conclusions de ce rapport :

1. On a trouvé des valeurs concordantes de la calorie seulement entre 10° et 20° C. En dehors de ces limites les valeurs trouvées par divers auteurs différaient beaucoup entre elles et les écarts pouvaient atteindre même 5 %. Ainsi à la température de 100° C, Welden (2) a trouvé 0,9846, et Dieterrici (3) dans les mêmes conditions la valeur 1,0306.

2. Rowland a trouvé la valeur maxima de la calorie à la température de 30°, Callendar à 40° et Barnes à 37,5°.

3. Si l'on prend la calorie moyenne entre 0° et 100° on obtient une valeur égale à celle comprise entre les températures de 16°-17°. Il se trouve que cette valeur est justement l'équivalent calorique du travail égal à 4,18 Joules.

Vu la discordance de ces données, Griffiths a proposé qu'on prenne une fois pour toutes comme unité de mesure la calorie entre 16°-17° C.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

Depuis 1819 Dulong et Petit avaient indiqué (3) que le produit de la chaleur spécifique C par le poids atomique A des corps simples à l'état solide, est constant et égal à 6,4 à la température ordinaire. Mais certains corps font exception à cette règle. Ainsi à la température ordinaire le diamant a comme chaleur atomique 1,35, le graphite 2,42, la silice cristalline 4,67, la silice fondue 3,89, le bore amorphe 2,77, le bore cristallisé 2,51, etc... Toutefois H. F. Weber (4) a montré que pour des températures élevées la chaleur atomique de ces corps tend également vers la valeur donnée par la loi Dulong-Petit. Ainsi à 985°, on a pour le diamant la chaleur atomique 5,49 et pour le graphite 5,60; de même pour la silice cristalline à 232° on trouve la valeur 5,74. Enfin Moissan et Gauthier (5) obtinrent pour le bore à 400° la chaleur atomique 6,40.

Bref à la suite des nombreuses déterminations faites par ces auteurs il résulte que, le poids atomique restant évidemment constant, par contre la chaleur spécifique augmente avec la température.

Behn (6) et Boutschew (7) partant du fait établi par Weber que les substances qui, à la température ordinaire, s'écartent de la loi de Dulong-Petit tendent à la suivre pour les températures plus élevées, ont cherché à voir si les corps qui la suivent à la température ordinaire, ne s'écartent pas pour des températures plus basses. Le tableau ci-contre montre que la chaleur spécifique

Substance	Le produit A × C			
	100° — 18°	— 79°	— 186°	— 250°
Plomb	6,4	6,2	6,0	—
Platine	6,3	6,1	5,4	—
Cuivre	6,0	5,6	4,5	—
Nickel	6,4	5,8	4,3	—
Fer	6,3	5,6	4,0	—
Aluminium . .	6,0	5,3	4,2	3,86
Magnesium . .	6,1	5,7	4,6	—
Zinc	6,1	5,8	5,2	—
Carbone . . .	2,4	1,7	0,9	—

BCU LAUSANNE CENTRALE UNIVERSITAIRE LIBRARY

change en effet avec la température. On exprimait jusqu'ici cette variation à l'aide de diverses formules empiriques. Ainsi la chaleur spécifique d'une substance à t° s'exprimait par la formule, $C_t = C_0 + at + bt^2$ où C_0 est la chaleur spécifique à zéro degré et a et b deux constantes ; la chaleur spécifique moyenne C_m entre zéro degré et t° étant donnée par la formule $C = C_0 + \frac{1}{2} at + bt^2$ et la chaleur spécifique moyenne C_m entre t_1° et t_2° par la formule

$$C_m' = C_o + \frac{a}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b}{3}(t^2 + t_1 t_2 + t_2^2)$$

Si ces relations donnaient en quelque sorte la liaison entre la température et C, en revanche elles ne laissaient voir aucune relation concernant le mécanisme intime du phénomène. En vue d'obtenir certaines précisions dans ce sens, on a examiné le problème de la chaleur spécifique d'abord par voie thermodynamique ensuite par voie statistique moyennant la théorie cinétique classique, et enfin dernièrement par la théorie des quanta.

Par voie thermodynamique et à l'aide de la théorie cinétique on a obtenu quelques relations entre les chaleurs spécifiques et d'autres grandeurs physiques ; toutefois on n'a pas tranché définitivement la question. Par contre grâce à la théorie de quanta on a obtenu des résultats beaucoup plus satisfaisants.

La chaleur spécifique au point de vue thermodynamique

De la quantité de chaleur dQ donné à un corps homogène, dq_t détermine la variation de température de ce corps et le reste dq_v produit la variation de volume. Par conséquent dq_t se transforme en énergie interne dU et dq_v en travail mécanique dA. On peut écrire :

$$dQ = dq_t + dq_v = dU + dA = dU + p\,dV. \qquad (1)$$

L'énergie interne U d'un corps homogène isotrope de masse m s'exprime par la fonction

$$U = f(T\,.\,v). \qquad (2)$$

Lorsque le corps passe de l'état initial à l'état final, la variation de l'énergie dU s'établit thermodynamiquement comme indé-

pendante du chemin parcouru par le système, autrement dit dU est une différentielle exacte. On a donc :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV \tag{3}$$

En remplaçant dU du (3) en (1) en tenant compte que $C = \frac{dQ}{dT}$, il vient :

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right)\right]_t \cdot \frac{dV}{dT} \tag{4}$$

Si la masse m du corps pour lequel on a déterminé C est égale à l'unité et contient n molécules, la chaleur moléculaire c est donnée par $C = n \,.\, c$ autrement dit la chaleur spécifique est égale au nombre des molécules multiplié par la chaleur moléculaire.

Si l'énergie d'une molécule est u on peut écrire

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right) + p\right]_T \frac{dV}{dT} \tag{5}$$

qui donne la liaison entre la chaleur spécifique, la variation de l'énergie interne, volume et température. Dans le cas ou l'on considère la pression comme variable indépendante, à la place de l'énergie interne U correspond une autre grandeur I, que W. Gibbs considère comme la somme de U et du produit pV, c'est-à-dire

$$I = U + pV \quad \text{ou bien} \quad U = I - pV. \tag{6}$$

Cette expression représente la fonction de chaleur de Gibbs. Kamerling Onnes emploie dans ses ouvrages l'expression « Enthalpie » (du grec, se réchauffer). R. Mollier (8) emploie l'expression de capacité de chaleur (Wärmeinhalt) qui peut être confondue avec la même expression employée par Clausius pour la chaleur de $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT$, de (3).

De (1) on en tire :

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + p\frac{dV}{dT}.$$

En tenant compte de (6), il vient :

$$C = \frac{dI}{dT} - \frac{d(pV)}{dT} + p \cdot \frac{dV}{dT} \tag{7}$$

BCU LAUSANNE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ou bien en développant :

$$C = \frac{dI}{dT} - \frac{pdV}{dT} - \frac{Vdp}{dT} + \frac{pdV}{dT}$$

d'où

$$C = \frac{dI}{dT} - V\frac{dp}{dT}. \tag{8}$$

Mais puisque :

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right) dT$$

ou :

$$\frac{dI}{dT} = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}.$$

Cette expression remplacée en (8) donne :

$$C = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp}{dT} - \frac{Vdp}{dT} = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - V\right] \cdot \frac{dp}{dT}. \tag{9}$$

Et pour la chaleur moléculaire

$$c = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T - V\right] \cdot \frac{dp}{dT}. \tag{9'}$$

Nous avons établi les relations (4) et (9) qui donnent la liaison entre la chaleur spécifique, l'énergie interne, la fonction de Gibbs, volume, pression et température. Si en (4) on suppose le volume constant, le terme $\frac{dV}{dT}$ est égal à zéro, et il reste

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \text{ ou } \partial U = C_v \partial T \text{ ou encore } \left[U\right]_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dt. \tag{10}$$

Si en (9) on fixe la pression, $\frac{dp}{dT} = 0$, la chaleur spécifique sera

$$C_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p \text{ ou bien } \left[I\right]_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \tag{11}$$

Dans le cas général lorsqu'une certaine variable y est maintenue constante, en tenant compte des équations (4), (9), (10) et (11), on peut écrire

$$C_y = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T + p\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_y \tag{12}$$

$$C_y = C_p + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_T - V\right] \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_y. \tag{13}$$

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

On établit en thermodynamique, les relations (*)

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \tag{17}$$

et

$$-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_T - V . \tag{18}$$

De (12), (13), (17) et (18) on obtient

$$C_y = C_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_y \tag{19}$$

$$C_{,} = C_p - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_y . \tag{20}$$

(*) On sait que la variation d'entropie est égale à dQ/T, ou en remplaçant dQ par sa valeur $dU + pdV$ il vient :

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} . \tag{a}$$

Les variations de l'entropie et de l'énergie étant fonction de V et T on peut écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \tag{b}$$

et

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT \tag{c}$$

En substituant (b) en (a) on obtient :

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + pdV\right] \tag{d}$$

ou

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT . \tag{e}$$

En substituant (a) en (c) et (e) il résulte :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \tag{f}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \tag{g}$$

Dérivons (f) par rapport à T et (g) par rapport à V on obtient :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \cdot \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \cdot \partial T} + \frac{1}{T^2}\cdot\frac{\partial p}{\partial T}\,T - \frac{p}{T^2}$$

et

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

D'où il résulte que :

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \frac{p}{T^2} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 .$$

En faisant les réductions, il reste :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \text{ , ou encore } \boxed{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p} . \tag{h}$$

Par un procédé identique on obtient également la relation :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ; \quad \text{ou} \quad -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - V . \tag{i}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Si on remplace y en (19) par p et en (20) par v on obtient deux relations identiques

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{21}$$

$$C_v = C_p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{22}$$

ou bien

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{22'}$$

On voit que C_p, c'est-à-dire la chaleur spécifique sous volume variable et pression constante est supérieur à C_v sous volume constant de la quantité $T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ qui représente le travail mécanique dA correspondant à la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter le volume de dV.

Le cas des cristaux solides

Les équations (4) et (9) s'appliquent aux cristaux solides (corps äolotropes) si les déformations du volume s'expriment par 6 valeurs de déformations x et autant de forces correspondantes X. En mettant x à la place de V et X à la place de p ces équations deviennent

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x + \sum_{i=1}^{i=6} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right)_T + X_i\right] \frac{dx_i}{dT} \tag{23}$$

$$C = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_x + \sum_{i=1}^{i=6} \left[\left(\frac{\partial i}{\partial X_i}\right)_T - x_i\right] \frac{\partial X_i}{\partial T} \tag{24}$$

Lorsque le volume est constant, $\frac{dx_i}{dT}$ est égale à zéro de sorte que (23) devient

$$C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \tag{25}$$

et lorsque les forces X sont constantes on obtient de (24)

$$C_x = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_x \tag{26}$$

Voigt trouve pour les cristaux irréguliers qu'en général la différence entre C_v et C_x est si petite qu'on peut la négliger. Il y a

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

des cristaux (Spath d'Islande) pour lesquels C_x s'approche davantage de C_p que de C_v.

Pour la différence $C_p - C_v$ on obtient de (21)

$$C_x - C_x = T \sum \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x \tag{27}$$

Voigt a fait une série de déterminations de cette différence pour quelques cristaux dont on connaît le coefficient de dilatation $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x$ et d'après les données élastiques il a calculé le coefficient $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x$. Il y a quelques cas intéressants.

a) *Le cas* $U = 0$. — L'équation (3) devient

$$\frac{\partial U}{\partial V} \cdot dV = -\frac{\partial U}{\partial T} \cdot dT \tag{28}$$

et comme d'après (10) $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ il vient

$$\frac{\partial U}{\partial T} dV = -C_v dT . \tag{29}$$

On peut donc connaissant C_v déterminer $\frac{\partial U}{\partial V}$ si l'on mesure dV correspondant à une variation de température dT lorsqu'on ne donne pas au système aucune quantité d'énergie ($dU = 0$) et par suite qu'il n'y a aucun travail mécanique.

b) *Le cas* $dQ = 0$.

L'équation $dQ = dU + p dV$ devient

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + p dV , \tag{30}$$

ou bien

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = -C_v dT \tag{31}$$

De l'équation (h) de la note (p. 10) on obtient

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV = -C_v dT . \tag{32}$$

D'où l'on peut tirer C_v si on détermine T, dT, dV et la variation $\frac{\partial p}{\partial T}$. On peut aussi déterminer C_p en partant de la relation (8):

$$0 = dI - V dp = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT - V dp \tag{33}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ou encore

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT = -\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - V\right] dp$$

En tenant compte de la relation (g) de la note (p. 10) on obtient :

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot dp = C_p dT \tag{34}$$

On peut calculer C_p si on détermine T, dT, dp et $\frac{\partial V}{\partial T}$.

c) *Le cas* $dI = 0$.

Cet état est dit « isentalpique » et l'effet obtenu s'appelle « l'effet isentalpique Drossel » connu aussi sous le nom de « l'effet Joule-Thomson ». Si on divise le système par une paroi poreuse en deux parties, on obtient l'état isentalpique, si dans l'une de ces parties se maintient une pression $p + dp$ par rapport à la pression p de l'autre côté. Dans ces conditions il s'écoule à travers la paroi une quantité dV de sorte que le volume variera de V à $V + dV$ (dV dans ce cas sera négatif).

Quand $dI < 0$ on peut écrire

$$0 = dI = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT \tag{35}$$

ou bien

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp = -\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p \cdot dT = -C_p\, dT\,; \tag{36}$$

de (g) note précédente, on obtient

$$-\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] dp = C_p\, dT \tag{37}$$

ou bien

$$\frac{\partial T}{\partial p} = S = \frac{T\dfrac{\partial V}{\partial T} - V}{C_p}.$$

On appelle S le coefficient Joule-Thomson.

On peut établir quelques relations permettant de déterminer le rapport $\frac{C_p}{C_v}$. On avait trouvé

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{22'}$$

On remplace $\frac{\partial V}{\partial T}$ et $\frac{\partial p}{\partial T}$ par les valeurs obtenues en introduisant le coefficient de compressibilité et le coefficient de dila-

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

tation. Pour le coefficient de compressibilité on connaît l'expression

$$\chi = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dp} \cdot \tag{38}$$

Et pour le coefficient de dilatation

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dT} \tag{39}$$

En substituant (38) et (39) dans (22') il vient

$$C_p - C_v = T \cdot \frac{V_0^2 \alpha^2}{V\chi} \tag{40}$$

ou bien

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V_0}{\chi [1 + \alpha (T - T_0)]}$$

ou encore :

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{\alpha V_0}{\chi C_v} \cdot \frac{\alpha T}{[1 + \alpha (T - T_0)]} \tag{41}$$

On pose $\gamma = \frac{\alpha V_0}{C_v \chi}$. D'après les déterminations de Mie (9) et Grüneisen (10) pour certains corps monoatomiques, γ a une valeur voisine de 2, à 20° ; ainsi pour Zn $\gamma = 2{,}01$, Cd $\gamma = 2{,}19$, Ag $\gamma = 2{,}17$, Cu $\gamma = 1{,}96$ et pour l'argon d'après les déterminations de Simon et Kippert (11) on a $\gamma = 4{,}5$. Le terme $\alpha(T - T_0)$ de (41) n'influe pas beaucoup sur le résultat, de sorte qu'il peut être négligé, ce qui conduit à :

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + 2\alpha T \tag{42}$$

On a remplacé également $\gamma = \frac{\alpha V_0}{C_v \chi}$ par sa valeur approchée, 2.

Nernst et Lindemann (12), en partant du fait que la compressibilité varie peu avec la température, posent $C_p - C_v = A \cdot T \cdot C_p^2$ c'est-à-dire

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + ATC_p^2 \frac{1}{C_v}$$

En simplifiant dans le second membre puisque C_p ne diffère pas beaucoup de C_v, ils obtiennent

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + ATC_p \tag{43}$$

BCU Lausanne / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

A est une constante qui se détermine d'une façon empirique d'un cas à l'autre.

Plus haut nous avons posé :

$$\gamma = \frac{\alpha V_o}{C_v \chi} \text{ par suite } \alpha = \gamma \frac{C_v \chi}{V_o}$$

Nernst et Lindemann prennent le rapport $\frac{V_o}{\chi}$ proportionnel à la température latente de fusion T_e du corps et remplacent C_v, par C_p, de sorte que

$$\alpha = \gamma \frac{C_p A_1}{T_1}. \tag{44}$$

De (44) et (42) on obtient alors

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + 2\gamma A_1 C_p \frac{T}{T_e} = 1 + \beta \frac{T}{T_e} \cdot C_p. \tag{45}$$

La valeur de β a été déterminée pour les corps monoatomiques et a été trouvée égale à 0,0214 de sorte que la relation (45) devient :

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + 0{,}0214 \frac{T}{T_e} C_p. \tag{46}$$

Pour déterminer le rapport $\frac{C_p}{C_v}$ Magnus ([13]) a proposé la formule suivante :

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + A' T^{\frac{3}{2}} \frac{1}{C_p} \tag{47}$$

en remplaçant C_v par C_p dans le second membre. La constante A' se détermine comme les formules de Nernst et Lindemann pour chaque corps.

On peut calculer la valeur $\frac{C_p}{C_v} - 1$ des équations (42), (45), (46) et (47). Dans toutes ces déterminations on a employé pour α, χ et C_p ou C_v les valeurs déterminées par Grüneisen qu'on trouve dans le travail de Geiger-Scheels, *Handb. d. Phys.*, 10, 28 ff.

Il convient d'observer que beaucoup de ces résultats doivent être considérés comme des premières approximations vu les difficultés inhérentes dans les mesures de compressibilité.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Le tableau suivant donne les valeurs nécessaires au calcul de l'expression $100\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)$:

Métal	Temp. C°	$\alpha \cdot 10^6$	$\frac{\chi \cdot 10^{12}}{U \cdot A}$	$\frac{T\alpha^2 V_0}{C_v \chi [1+\alpha(T-T_0)]}$	$2 + \alpha T$	ATC_p	$0{,}0212 \frac{T}{T_l} C_p$	$\frac{A'T^{3/2}}{C_p}$
Tungstène	20	13,0	0,293	0,6	0,8	(0,6)	1,1	(0,6)
	500	14,0	0,307	1,7	2,2	1,8	2,4	2,5
	1000	15,3	0,320	2,9	3,9	3,2	5,9	5,4
	— 190	27,0	0,70	0,45	0,45	0,43	0,43	0,90
Cuivre	20	4,92	2,80	2,80	2,90	(2,80)	2,80	(2,80)
	500	60,0	0,90	8,0	9,30	9,40	9,40	11,00
	1000	72,0	1,05	15,0	18,40	20,0	20,00	21,60
	— 190	70,0	2,10	1,30	1,20	1,65	1,55	1,10
Plomb	20	86,4	2,35	6,70	5,10	(6,70)	6,40	(6,70)
	300	(97,0)	2,75	14,2	10,30	16,00	15,00	18,40
	— 190	18,30	0,36	0,42	0,30	0,37	0,35	0,45
Platine	20	26,7	0,38	2,0	1,60	(2,00)	1,90	(2,00)
	500	30,6	0,415	6,1	4,80	6,10	5,80	8,20
	1000	36,0	0,45	12,5	9,20	12,00	11,50	16,4
	20	57	1,01	4,0	3,4	(4,0)	3,5	(4,0)
Argent	500	67	1,23	11,6	10,3	12,6	11,0	17,0
	900	75	1,41	19,0	17,6	22,6	19,6	35,0
	— 190	12	0,56	0,18	0,2	0,15	0,2	0,56
Fer	20	34	0,60	1,6	2,0	(1,6)	2,15	(1,6)
	500	(48)	0,80	6,0	7,4	6,6	8,9	6,0
	— 190	33,0	0,56	0,86	0,55	0,88	0,69	0,71
Or	20	43,0	0,58	3,8	2,5	(3,8)	3,0	(3,8)
	500	49,2	0,67	11,5	7,6	11,8	8,7	14,8
	1000	(56,0)	0,78	21,0	14,3	21,2	16,0	

La chaleur spécifique et la théorie cinétique

En thermodynamique l'idée qu'on se fait de la nature de la chaleur, diffère du premier principe au second. Le premier principe considère la chaleur comme une forme d'énergie, tandis que le second l'envisage comme une espèce de fluide qui produit un travail mécanique, lorsqu'il passe d'une température plus élevée à une température plus basse, mais sans subir quelque changement dans sa nature intrinsèque.

Dans la conception cinétique de la matière, la chaleur est de l'énergie essentiellement mécanique dont une partie dite cinétique, est utilisée pour modifier les mouvements des particules considérées comme de petites sphères parfaitement élastiques, alors

BCU LAUSANNE CENTRALE UNIVERSITY LIBRARY

qu'une autre partie dite potentielle est emmagasinée par les molécules sous forme d'énergie interne. Etant donné que le nombre des particules qui forme la masse d'un gaz est très grand il est impossible d'étudier séparément le mouvement de chaque molécule. Pour cette raison, dans la théorie cinétique on emploie comme instrument de recherche le calcul statistique qui conduit ainsi à des résultats moyens. Bien que l'application du calcul des probabilités ait rencontré dans ce cas quelques difficultés, on a obtenu toutefois des résultats assez intéressants, en particulier dans le domaine des chaleurs spécifiques.

La théorie cinétique de gaz établit la relation

$$pv = \frac{1}{3} \mathrm{N}mc^2 = \mathrm{RT} \tag{48}$$

où p est la pression, v le volume, N le nombre des molécules, m la masse d'une molécule, c la vitesse moyenne, R la constante des gaz ($8{,}315.10^7$ ergs, ou en calories 1,985) et T la température absolue. On sait également que l'énergie cinétique totale des N molécules est :

$$\mathrm{U} = \mathrm{N} \frac{mc^2}{2}. \tag{49}$$

De (48) et (49) on obtient

$$\mathrm{U} = \frac{3}{2} \mathrm{RT}. \tag{50}$$

Et la chaleur spécifique sous volume constant sera

$$\mathrm{C}_v = \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{T}}\right)_v = \frac{3}{2} \mathrm{R}. \tag{51}$$

Ainsi C_v doit être indépendante de la température ce qui n'est pas exact.

Rapportons le mouvement à trois axes rectangulaires ox, oy, oz ; les composantes de la vitesse d'après ces trois directions seront $\dot{\mathrm{X}}$, $\dot{\mathrm{Y}}$, $\dot{\mathrm{Z}}$, ou $\frac{d\mathrm{X}}{dt}$, $\frac{d\mathrm{Y}}{dt}$, $\frac{d\mathrm{Z}}{dt}$, et l'énergie cinétique sera

$$\mathrm{U} = \frac{m}{2} \mathrm{N} \left(\dot{\mathrm{X}}_m + \dot{\mathrm{Y}}_m + \dot{\mathrm{Z}}_m\right) \tag{52}$$

dans laquelle $\dot{\mathrm{X}}_m$, $\dot{\mathrm{Y}}_m$ et $\dot{\mathrm{Z}}_m$ sont les vitesses moyennes qui doivent être égales car toutes les directions suivant lesquelles se déplacent

BOUJAA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

les molécules ont la même probabilité. Plus exactement, on peut dire que l'espace est isotrope au point de vue de la distribution des vitesses. On peut donc écrire :

$$\dot{X}^2 = \dot{Y}^2 = \dot{Z}^2 = \frac{c^2}{3} \tag{53}$$

car

$$\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2 = c^2 .$$

Il en résulte que suivant chacune des trois directions se trouve distribué un tiers de la quantité totale de l'énergie cinétique soit

$$\frac{1}{3}\left(\frac{3}{2}RT\right) \quad \text{ou} \quad \frac{RT}{2}.$$

La chaleur spécifique sous volume constant d'un gaz qui a trois directions indépendantes de mouvement, ou trois degrés de liberté sera

$$C_v = \frac{3}{2}R .$$

Si le gaz avait seulement deux degrés de liberté la chaleur spécifique serait $2\ \frac{R}{2} = R$ et pour un degré de liberté seulement $\frac{R}{2}$.

Pour obtenir la chaleur spécifique sous volume variable et presssion constante on ajoute à C_v la quantité de chaleur correspondante au travail mécanique produit par le gaz pour augmenter son volume de ΔV. Ce travail est $p\,\Delta V$ donc

$$C_p = C_v + \frac{p \cdot \Delta V}{E} .$$

E étant l'équivalent mécanique de la calorie.

Mais de la relation $pV = R\ T$ on obtient $p\ dV = R\ dT$ ou

$$\frac{dV}{dT} = \Delta V = \frac{R}{p}$$

donc

$$C_p = C_v + \frac{R}{E} \quad \text{ou} \quad C_p - C_v = \frac{R}{E} = 1{,}985 \text{ cal.} \tag{54}$$

Il résulte de (54) que le travail mécanique produit par l'unité de masse d'un gaz pour augmenter son volume lorsque la tem-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pérature s'élève d'un degré (la pression étant constante) est égale à la constante de gaz R (1,985 calorie). On obtient ainsi

$$C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R . \qquad (55)$$

Le rapport des chaleurs spécifiques C_p/C_v sera

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}666 . \qquad (56)$$

L'expérience a donné pour quelques gaz monoatomiques les résultats suivants: Vapeurs de mercure, 1,666 ; Hélium 1,652 ; Krypton, 1,666 ; Argon, 1,667.

La chaleur spécifique sous volume constant, calculée, d'un gaz monoatomique à trois degrés de liberté est

$$C_v = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \times 1{,}985 = 2{,}977 .$$

Pier ([14]) a trouvé expérimentalement pour l'argon (monoatomique) la valeur 2,977. La concordance entre le résultat théorique et le résultat expérimental étant bonne. Pour C_p théorique on obtient

$$C_p = \frac{5}{2}R = 4{,}95 \text{ cal.}$$

Quant à la répartition de l'énergie dans un gaz dont les molécules sont formées de deux ou plusieurs atomes on pourrait admettre qu'une partie Q_1 revient au mouvement de translation et l'autre Q_2 se transforme en énergie interne. Cette dernière se distribue à son tour en énergie de rotation de la molécule entière, en énergie de vibration des atomes qui dans la conception atomique revient au mouvement des noyaux atomiques et en énergie d'excitation mise en évidence par l'apparition des bandes spectrales jusqu'à l'ultra-violet.

Nous avons vu que l'énergie de translation est égale à $3\ \frac{R \cdot T}{2}$. Quant à l'énergie interne dQ, on a admis qu'elle est égale à l'énergie de translation multipliée par une fonction de température telle que $Q_2 = aQ$, c'est-à-dire

$$Q_2 = 3a\left(\frac{R \cdot T}{2}\right). \qquad (57)$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La chaleur spécifique C_v sera

$$C_v = \frac{3R}{2} + \frac{3aR}{2} = \frac{3R}{2}(1+a). \tag{58}$$

Pour C_p on écrira

$$C_p = C_v + R = \frac{3R}{2} + \frac{3aR}{2} + R$$

ou

$$C_p = \frac{R}{2} \cdot (5+3a). \tag{59}$$

Le rapport $\frac{C_p}{C_v}$ est

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{R}{2}(5+3a)}{\frac{3R}{2}(1+a)} = \frac{3+3a+2}{3+3a} = 1 + \frac{2}{3(1+a)} \tag{60}$$

Pour un certain nombre de gaz diatomiques on a trouvé γ égal à $\frac{7}{5} = 1{,}40$ (H_2, O_2, N_2, NO_2, CO...) donc a est égale à deux tiers environ. Pour les gaz triatomiques (N_2O, CO_2, H_2O...) on a trouvé pour γ la valeur $\frac{4}{3} = 1{,}33$; a est donc égale à 1. Plus le nombre des atomes augmente plus la valeur de γ diminue, alors que par contre a augmente. D'une façon générale on voit que si a varie entre ∞ et 0, la fonction γ varie de 1 à $\frac{5}{3}$ c'est-à-dire entre 1 et 1,666 comme pour les gaz monoatomiques.

La quantité d'énergie d'une masse de gaz en équilibre termique dont les molécules ont un certain degré de complexité peut être divisée en deux parties :

$$U = U_c + U_p \tag{61}$$

où U_c est l'énergie cinétique totale, et U_p l'énergie potentielle. L'énergie cinétique totale peut être décomposée en plusieurs carrés dont les dérivés $\dot{x}_1$, $\dot{x}_2$, $\dot{x}_3$, ... peuvent être remplacés par des combinaisons linéaires convenablement choisies de telle sorte qu'on puisse écrire :

$$2\,U_c = \alpha_1 \xi_1^2 + \alpha_2 \xi_2^2 + \alpha_3 \xi^2{}_3 + \alpha_4 \xi_4^2 + \alpha_5 \xi_5^2 \cdots \tag{62}$$

ξ_1, ξ_2, ξ_3, ... représentent le résultat de ces combinaisons qui dépend des coordonnées x_1, x_2, x_3, x_4, ... Les coefficients α_1, α_2, α_3, ...

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

peuvent dépendre de x_1, x_2, x_3, ... Les grandeurs ξ_1, ξ_2, ξ_3, ... sont les momentoïdes ou coordonnées de vitesse. En rapportant les trois premières momentoïdes au centre de gravité des molécules on peut arranger les combinaisons de manière à obtenir la relation :

$$2\,U_c = m\,(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \alpha_4\,\xi_4^{\,2} + \alpha_5\,\xi_5^{\,2} + \cdots \qquad (63)$$

Boltzmann et Maxwell trouvent que les n molécules d'un centimètre cube dont les coordonnées de position sont comprises entre x_1 et $x_1 + dx_1$, x_2 et $x_2 + dx_2$, x_3 et $x_3 + dx_3$, ... avec les momentoïdes ξ_1 et $\xi_1 + d\xi_1$, ξ_2 et $\xi_2 + d\xi_2$ et d'énergie totale U, conduisent à une seule solution du problème au point de vue statistique. Cette solution est donnée par la relation

$$dn = n \cdot f \cdot dx \cdot d\xi \qquad (64)$$

où f est une fonction inconnue telle que $f(x_1\ x_2\ x_3,\ \xi_1\ \xi_2\ \xi_3)$ pour déterminer cette dernière on emploie le même procédé qu'on utilise pour établir la fonction qui représente la loi de répartition des vitesses donnée par l'égalité

$$dn = \mathrm{F}\,(u \cdot v \cdot w \cdot t \cdot)\ du \cdot dv \cdot dw \cdot \mathrm{F}\,d\tau\,. \qquad (65)$$

On admet que l'élément de volume contient un nombre constant de molécules, dont les vitesses sont réparties uniformément dans toutes les directions de l'espace et indépendantes de la position de l'élément considéré. Si le gaz est en équilibre thermique, les vitesses des molécules ne subissent plus de modifications, pas même sous l'influence des chocs entre celles-ci (Boltzmann, Maxwell, Jeans). u, v, w de (65) sont les projections de la vitesse c prises de manière à ce qu'elles correspondent aux projections d'un point de vitesse. Le produit $du \cdot dv \cdot dw$ est un élément de volume très petit par rapport au volume total V du gaz de sorte qu'on puisse le considérer comme élément différentiel mais cependant assez grand afin qu'il puisse contenir un assez grand nombre de molécules c'est-à-dire, ayant tous les points de vitesse. Pour réaliser cette condition il faut tenir compte que dans un millimètre cube à la pression normale on a 9×10^6 molécules. En (65) on a introduit le temps t pour indiquer que la loi de distribution des vitesses peut varier avec le temps. Enfin, on note les éléments de volume par ε_1, ε_2, ε_3, de façon que leur somme nous donne le volume total $\mathrm{V} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \ldots)$ qui contient n molécules distribuées par

BOSTON COLLEGE UNIVERSITY LIBRARY

dn, soit : dn_1 en ε_1, dn_2 en ε_2, dn_3 en ε_3, ... c'est-à-dire qu'on puisse écrire :

$$dn_1 + dn_2 + dn_3 + dn_4 \ldots = n.$$

Le nombre des distributions les plus probables pour un tel état sont distinctes les unes des autres, ce qu'on peut exprimer par la relation (15) :

$$W = \frac{n\,!}{(dn_1)\,!\;(dn_2)\,!\;(dn_3)\,!\cdots} \tag{64'}$$

Pour les grandes valeurs du n on peut utiliser la formule de Stirling

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{65'}$$

En appliquant cette relation au (64) on obtient

$$W = \frac{\left(\frac{n}{e}\right)^{dn_1 + dn_2 + dn_3} \cdots}{\left(\frac{dn_1}{e}\right)^{dn_1}\left(\frac{dn_2}{e}\right)^{dn_2}\left(\frac{dn_3}{e}\right)^{dn_3}\cdots} = \left(\frac{n}{dn_1}\right)^{dn_1}\left(\frac{n}{dn_2}\right)^{dn_2}\left(\frac{n}{dn_3}\right)^{dn_3}\cdots \tag{66}$$

Ou encore en passant par les logarithmes

$$\log W = dn_1\,(\log n - \log dn_1) + dn_2\,(\log n - \log dn_2) + dn_3\,(\log n - \log dn_3 \ldots) \tag{66'}$$

d'où

$$\log W - \left[dn_1 \log (dn_1) + dn_2 \log (dn_2) + dn_3 \log (dn_3) \ldots\right] + c^{te} \tag{67}$$

La relation (67) comparée à (65) donne immédiatement

$$\log W = -\int F \log F d\tau + c^{te} \tag{68}$$

On pose

$$S = -\int F \log F \cdot d\tau + c^{te}. \tag{69}$$

Ce qui donne avec (68)

$$\log W = S + c^{te} \tag{70}$$

En dérivant (69) il vient

$$\delta S = -\int dF\,(\log F + 1)\,d\tau. \tag{71}$$

Par choc entre les molécules du gaz on tend vers l'état le plus probable du gaz (*la probabilité maxima*). Dans ce dernier

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cas il faut que la première dérivée, c'est-à-dire la relation (71) soit égale à zéro

$$\int dF\ (\log F + 1)\ d\tau = 0\,. \tag{72}$$

Dans cette intégrale la fonction F est soumise à deux conditions

$$\int F \cdot d\tau = n \tag{73}$$

$$\int \frac{1}{2} m\ (u^2 + v^2 + w^2)\ F d\tau = U. \tag{74}$$

Par conséquent la variation δF est soumise aux relations de condition

$$\int \delta F \cdot d\tau = 0 \tag{75}$$

$$\int (u^2 + v^2 + w^2)\ \delta F\ d\tau = 0\,. \tag{76}$$

Après avoir multiplié (75) par λ et (76) par μ on ajoute membre par membre (72), (75) et (76) et l'on obtient

$$\int \Big[(\log F + 1 + \lambda + \mu\ (u^2 + v^2 + w^3)\Big]\ \delta F\ d\tau = 0\,. \tag{77}$$

La condition nécessaire et suffisante pour que cette équation soit vérifiée est la suivante

$$\log F + 1 + \lambda + \mu\ (u^2 + v^2 + w^2) = 0\,. \tag{78}$$

$$F = Ae^{-b\ (u^2 + v^2 + w^2)} \tag{78'}$$

avec A et b deux constantes. En remplaçant b par le produit hm (m étant la masse de la molécule et h une constante) et A par le produit $n \cdot a$ avec n le nombre des molécules et a une autre constante, en tenant compte que $F = nf$, on peut écrire

$$F = nae^{-h\,m\,(u^2 + v^2 + w^2)} = nae^{-hmc^2} \tag{79}$$

Qu'on peut mettre sous la forme

$$f = c^{te}\ e^{-hm\,(u^2 + v^2 + w^2)} = Ae^{-2\,hU} = Ae^{-2\,h\,(U_c + U_p)} \tag{80}$$

L'expression (80) s'applique en général à n'importe quelle masse de gaz, formée d'une mélange de molécules placées dans un champ de forces conservatives et arbitraires, le gaz étant en équilibre thermique et mécanique.

BOLMASH CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Considérons l'énergie cinétique d'une molécule, dérivée d'un certain momentoïde ξ_i telle que $\frac{a_i \xi_i^2}{2}$. Pour l'ensemble de molécules d'un centimètre cube on aura la valeur moyenne de

$$\overline{\frac{a_i \xi_i^2}{2}} = \frac{1}{n} \int \frac{a_i \xi_i^2}{2} dn \,. \tag{81}$$

En séparant de l'expression U de l'énergie, la partie qui correspond au momentoïde ξ_i, on peut écrire

$$U = \overline{\frac{a_i \xi_i^2}{2}} + U_i \tag{82}$$

$$2\,U = \overline{a_i \xi_i^2} + 2\,U_i \tag{83}$$

Divisons la relation (81) avec l'expression

$$\int f \, dx \, d\xi = 1 \,. \tag{84}$$

Cette expression est égale à l'unité si on écrit que la concentration moléculaire est égale à n ; car on a $dn = nf \cdot dx\, d\xi$, par suite :

$$\overline{\frac{a_i \xi_i^2}{2}} = \frac{\int \frac{a_i \xi_i^2}{2} \cdot e^{-h a_i \xi_i^2 - 2h U_i} \cdot dx \, d\xi}{\int e^{-h a_i \xi_i^2 - 2h U_i}} \tag{85}$$

En tenant compte de (64) qui donne $\frac{dn}{n} = f dx\, d\xi$ par suite

$$\frac{1}{n} \int dn = \int f \, dx \, d\xi \,.$$

En (85) le second membre peut être décomposé en deux termes dont le premier seulement dépend de la variable ξ et le second de toutes les autres variables. Le second terme étant le même au dénominateur qu'au numérateur la relation précédente se réduit à :

$$\overline{\frac{a_i \xi_i^2}{2}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a_i \xi_i^2}{2} e^{-h a_i \xi_i^2} d\xi_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h a_i \xi_i^2} \cdot d\xi_i} \,. \tag{86}$$

En intégrant cette expression on obtient

$$\frac{a_i \xi_i^2}{2} = \frac{1}{4h} \,. \tag{87}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Donc l'énergie moyenne est la même pour chaque momentoïde, ce qui montre que l'énergie totale est distribuée uniformément pour chaque degré de liberté lorsque la température est maintenue constante. Cette loi de l'équipartition formulée par Maxwell peut se résumer de la manière suivante : Dans un système composé d'un grand nombre de molécules, l'énergie totale du système est distribuée d'une façon égale entre les différents degrés de liberté des molécules, à chaque momentoïde correspondant un degré de liberté ; autrement dit, l'énergie d'un degré de liberté $\frac{R}{2}$ est égale à l'énergie moyenne d'un momentoïde $\frac{1}{4h}$.

K. Scheel ([16]), W. Heuse, A. Eucken ([17]), A. Kundt et E. Warburg ([18]) ont trouvé pour les chaleurs spécifiques du gaz hélium les valeurs suivantes :

T° (C)	C_v
+ 18	3,008
—180	2,949
—247	2,990
—243	3,000
—255	3,020

Et pour l'argon :

T° (C)	C_v
+ 15°	3,070
—180°	2,860

Kundt et Warburg ont trouvé pour le mercure à 277°, $C_v = 2{,}97$.

De ces résultats on voit que la valeur de la chaleur spécifique est égale à trois fois la valeur de la grandeur $\frac{R}{2}$ qui représente l'énergie d'un seul degré de liberté. Autrement dit la chaleur spécifique des gaz monoatomiques est égale à la valeur des trois degrés de liberté du mouvement de translation.

Pour les gaz dont la molécule est formée de deux atomes, il est possible de faire deux hypothèses ; on peut tout d'abord considérer que la molécule est formée de deux atomes placés à distance fixe l'un par rapport à l'autre, les atomes ayant les masses m_1 et m_2. Dans la seconde hypothèse la distance d n'est pas fixe. Dans le premier cas les atomes forment une haltère, ayant le centre

BOSTON CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de gravité sur la ligne de liaison d à la distance d_1 de l'atome m_1 et à la distance d_2 du second atome m_2. Ces distances se déterminent par les formules :

$$d_1 = \frac{dm_2}{m_1 + m_2} \tag{88}$$

et

$$d_2 = \frac{dm_1}{m_1 + m_2} \tag{89}$$

La molécule-haltère, par suite de l'agitation thermique, heurte d'autres molécules et sous l'action de l'énergie qu'elle reçoit par le choc, acquiert un mouvement de rotation autour de son centre de gravité. En introduisant les coordonnées polaires on trouve que la position de l'axe est déterminée par la latitude $\frac{\pi}{2} - \Theta$ et par longitude φ de l'atome m_1. L'énergie cinétique de rotation de l'atome I autour du centre de gravité de la molécule peut être divisée en deux ; une partie revient à la rotation suivant un cercle parallèle (vitesse $d_1 \sin \Theta \dot{\varphi}$, où $d_1 \sin \Theta$ est le rayon de la parallèle Θ) ; l'autre partie correspond à la rotation autour d'un méridien (vitesse $d_1 \dot{\Theta}$). Par conséquent les gaz à molécules biatomiques (d, invariable) ont, (en dehors des trois degrés de liberté de translation dont l'énergie est $\frac{3}{2}$ R), encore deux degrés de liberté soit $2\,\frac{R}{2}$. Donc, la chaleur spécifique de ces gaz est donnée par la relation

$$C_v = \frac{5}{2}(1{,}985) = 4{,}962\,.$$

Voici quelques résultats expérimentaux obtenus par K. Scheel et W. Heuse ([19]).

Pour	O_2 à TC° + 20	ils ont obtenu	$C_v = 4{,}985$
	O_2 à TC° — 76	—	$C_v = 4{,}830$
	O_2 à TC° — 181	—	$C_v = 4{,}910$
	N_2 à TC° + 18	—	$C_v = 4{,}984$
	N_2 à TC° — 181	—	$C_v = 4{,}733$
	CO à TC° + 18	—	$C_v = 5{,}006$
	CO à TC° — 180	—	$C_v = 4{,}758$

Il résulte de ces déterminations que pour des températures ordinaires les prévisions théoriques se trouvent en bon accord avec

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

les résultats expérimentaux. Par contre les résultats obtenus à des températures plus élevées, dépassent beaucoup la valeur calculée. Ainsi on a trouvé pour l'hydrogène, les valeurs suivantes ([20]) :

$$\begin{aligned} C_v = 5{,}25 \text{ à } T = &\ 500\ C^\circ \\ 5{,}85 \text{ à } T = &\ 1200\ C^\circ \\ 6{,}55 \text{ à } T = &\ 2000\ C^\circ \end{aligned}$$

On a trouvé ([21]) pour le Cl_2 à 291°, $C_v = 5{,}90$ et à 2.000°, $C_v = 6{,}700$; pour N_2 on a trouvé $C_v = 7{,}00$ à 2.000°; pour O_2 on a obtenu $C_v = 6{,}7$ à 2.000° C. Pour expliquer ces exceptions on admet que les atomes de la molécule vibrent autour du centre de gravité suivant la ligne droite qui réunit ces deux atomes. Pour que cette vibration soit possible, il faut que les atomes s'éloignent ou qu'ils s'approchent en même temps. Dans ces conditions la molécule effectue un mouvement de pulsation, en changeant de volume mais sans changer de forme. Soit x le déplacement maximum des atomes ; le déplacement de chacun sera

$$x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} x \qquad (89) \qquad \text{et } x_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} x \qquad (90)$$

Ainsi ce mode de vibration fait apparaître encore deux degrés de liberté, dont l'un $\frac{R}{2}$ provient de l'énergie cinétique et l'autre $\frac{R}{2}$ correspond à l'énergie potentielle. Par conséquent, à des températures élevées l'énergie totale se répartit de la manière suivante

$$U = 3\frac{R}{2}T + 2\frac{R}{2}T + 2\frac{R}{2}T = \frac{7}{2}RT \qquad (91)$$

respectivement pour la translation, la rotation et la vibration. Et la chaleur spécifique sera

$$C_v = \frac{3}{2}R + 2\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} = \frac{7}{2}R = \frac{7 \times 1{,}985}{2} = 6{,}947 \qquad (92)$$

De la sorte *Nernst*, *Voller*, et d'autres, trouvent que la chaleur spécifique déterminée expérimentalement à des températures élevées tend à s'approcher de la valeur calculée. Enfin on montre que les gaz aux molécules formées de trois atomes, ont 12 degrés de liberté répartis de la manière suivante : 3 de mouvement de translation, 3 de mouvement de rotation et 6 de mouvement de vibration (3 correspondant à l'énergie cinétique et 3 à l'énergie

potentielle). Dans ce cas la chaleur spécifique est donnée par :

$$C_v = 12\,\frac{R}{2} = 6 \times 1{,}985 = 11{,}91.$$

L'expérience a donné pour CO_2 :

CO_2 à T = 18° C	on obtient	$C_v = 7{,}9$
CO_2 à T = 2210° C	—	$C_v = 10{,}97$
H_2O à T = 50° C	—	$C_v = 5{,}96$
H_2O à T = 2327° C	—	$C_v = 9{,}68$

En général pour les gaz à molécules tri- et polyatomiques à la chaleur spécifique correspondent à trois degrés de liberté de translation, trois degrés de liberté de rotation et un certain nombre de degrés de liberté de vibration atomique qui n'apparaissent que pour des températures élevées. Par exemple à 150°, le méthane CH_4 a une chaleur spécifique $C_v = 6{,}49$ correspondant à trois degrés de liberté de translation et à trois degrés de liberté de rotation ce qui fait 5,94 et le reste 6,49 — 5,94 = 0,55 revient à la vibration. CO_2 à 2.210° a comme chaleur spécifique $C_v = 10{,}47$ et l'eau à 2.327°, 9,68 de sorte qu'il revient à l'énergie de vibration pour CO_2 10,47 et pour l'eau 9,68 — 5,94 = 3,74.

Bref à la suite de l'étude des chaleurs spécifiques par la théorie cinétique, on peut formuler les conclusions suivantes :

1° La chaleur spécifique doit être un multiple entier de $\frac{R}{2}$ c'est-à-dire $n \times 0{,}992$ calorie, où n varie à partir de 3. Toutefois on ne l'a jamais trouvé égal à quatre ;

2° L'énergie correspondant à un degré de liberté est indépendante de la température ;

3° Lorsque la chaleur spécifique augmente avec la température il faut admettre qu'apparaissent de nouveaux degrés de liberté, donc de nouveaux momentoïdes auxquels correspond de nouvelles quantités d'énergie. Ces dernières doivent être égales, ou multiples de $\frac{R}{2}$ de sorte qu'il est nécessaire de considérer que la chaleur spécifique varie d'une manière discontinue.

Or à la suite des déterminations faites par Nernst et ses élèves il résulte que la variation de la chaleur spécifique *avec la température* ne se fait pas par de sauts brusques suivant l'expression $n \times 0{,}992$, (n nombre entier). Voici quelques résultats pour l'hydrogène.

BOWDOIN COLLEGE LIBRARY

T° C	C_v	T° C	C_v	T° C	C_v
— 238	2,98	— 193	3,14	100°	4,83
— 233	2,98	— 188	3,21	300°	5,08
— 228	3,00	— 173	3,41	500°	5,25
— 208	3,04	— 163	3,62	1000°	5,85
— 203	3,10	— 76,5	4,39	2000°	6,55
		0	4,80		

On voit que la variation de la chaleur spécifique avec la température se fait avec des valeurs plus petites que celles que prévoit la théorie cinétique. A des températures très basses la chaleur spécifique de ce gaz est 2,98 c'est-à-dire égale, comme nous avons montré précédemment à $3\,\frac{R}{2}$. Dans ces conditions la molécule d'hydrogène se comporte comme si elle était monoatomique ayant seulement les trois degrés de translation, car la rotation et la vibration sont absentes. C'est à peine à des températures plus élevées que la chaleur spécifique devient 4,80 à 4,83, c'est-à-dire qu'apparaissent les degrés de liberté correspondant à la rotation (le gaz étant biatomique il n'y a que deux degrés de liberté de rotation); enfin ce n'est qu'à des températures encore plus élevées que les degrés de liberté de vibration font leur apparition. Il y a lieu de remarquer la même particularité pour d'autres gaz. Voici quelques résultats pour les gaz biatomiques N_2, O_2, CO.

T° C	C_v
0°	4,95
100°	4,98
300°	5,22
500°	5,40
1.200°	6,05
2.000°	6,75

De même pour les gaz triatomiques : CO_2 et H_2O on a obtenu pour C_v les valeurs suivantes :

T° C	C_v
18°	7,08
200°	7,48
650°	8,60
1.000°	9,33

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

T° C	C_v
1.314°	9,84
1.611°	9,98
1.839°	10,28
2.210°	10,47

Et d'une manière générale les déterminations expérimentales de la chaleur spécifique de tous les gaz montrent que cette propriété ne varie pas par des multiples entiers de $\frac{R}{2}$.

Il résulte ainsi le fait définitivement acquis qu'à des températures moins élevées la valeur correspondant à la chaleur spécifique provient seulement de l'énergie des degrés de liberté de translation et de rotation pour les gaz biatomiques et ce n'est qu'à des températures plus élevées que les degrés de liberté de vibration interviennent également. Pour les gaz triatomiques on constate qu'il apparaît une quantité d'énergie qui correspond, il semblerait, aux degrés de vibration même à des températures beaucoup plus basses.

On a de grandes difficultés à déterminer les degrés de liberté dans les systèmes à l'état liquide. Toutefois on a admis trois degrés de liberté de translation, qui proviennent du mouvement de glissement des molécules et qui implique une déformation. Les corps solides gardent leur forme et leur volume car pour ces corps il n'y a pas de mouvement de translation ; le mouvement de rotation également ne varie pas non plus, de sorte que dès le début on élimine les trois degrés de liberté de translation et les trois degrés de liberté de rotation. Le seul mouvement possible qu'on admet c'est la vibration des atomes. Ce mouvement se fait autour d'une position moyenne par rapport à trois directions, perpendiculaires les unes sur les autres, de sorte qu'il y aurait trois degrés de liberté correspondant à l'énergie cinétique et trois degrés de liberté correspondant à l'énergie potentielle. Finalement la chaleur atomique à la température ordinaire doit être $C_v = 6\frac{R}{2} = 5{,}955$ calories.

Nous avons vu que la loi Dulong-Petit exigeait que la chaleur atomique soit égale à 6,4. Pour expliquer l'écart d'environ 0,445 on a essayé d'examiner de plus près le rapport entre l'énergie cinétique de vibration et l'énergie potentielle correspondante. Or,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

d'après la loi de Hooke la vibration des atomes étant harmonique, l'énergie cinétique de vibration est égale à l'énergie potentielle. La formule qu'exprime en général la liaison entre l'énergie cinétique moyenne de vibration et l'énergie cinétique est [22]

$$U_c = \frac{n+1}{2} \cdot U_p . \tag{93}$$

Si les vibrations sont harmoniques et $n = 1$ on obtient

$$U_c = \bar{U}_p . \tag{94}$$

Toutefois cette conclusion n'est pas certaine car la vibration des atomes ne semble pas se faire d'une manière harmonique. En effet Richarz [23] dans son étude sur la chaleur atomique, observe que la relation $C = 3R$ n'est plus valable si la loi de Hooke est mise sous la forme :

$$X = -(ax + bx^2 + cx^3 + \cdots) \tag{95}$$

Plus tard Born et Brody [24] ensuite Schrödinger [25] ont établi la relation

$$U = U_H + U_H \, aT \tag{96}$$

où U_H est le terme de Hooke des vibrations harmoniques et $U_H \, aT$ est l'énergie des vibrations non harmoniques qui détermine les écarts par rapport à la valeur théorique. De (96) on obtient la chaleur atomique

$$C_v = \frac{dU}{dT} = C_H + 2C_H \, aT . \tag{97}$$

On voit que plus la température augmente, plus la chaleur atomique s'éloigne de la valeur 5,955. La valeur de l'écart est

$$\Delta C_{v_{n.a}} = 6R \, aT = KT \text{ , où } C_{v_{n.a}} \tag{98}$$

correspond aux vibrations non harmoniques.

D'après la relation (95) on voit que le facteur de correction dû aux vibrations non harmoniques est formé de deux parties dont l'une est positive, et provient des termes au carré et l'autre négative qui provient des termes à la troisième puissance. Debye (*Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Electrizität*) montre que le terme positif est plus grand que le négatif pour les substances dont le coefficient de dilatation est

BOWLING CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

grand et par contre il est plus petit chez les substances dont le coefficient de dilatation est petit. De la sorte, c'est la valeur du coefficient de dilatation qui détermine le signe de K.

Enfin dans le cas des métaux s'ajoute encore un effet qui provient du mouvement des électrons de conductibilité. Pour préciser cet effet, on a formulé diverses théories, dont aucune n'a pu mener à de bons résultats dans cette direction. Si on applique aux électrons libres le principe de l'équipartition de l'énergie, il faudrait qu'apparaissent encore trois degrés de liberté, ce qui conduirait à la relation suivante :

$$C_{v\,tot} = 5{,}955 + 2{,}977 = 8{,}932 \qquad (99)$$

qui dépasse de beaucoup la valeur donnée par la loi de Dulong-Petit. Sommerfeld considère les électrons à l'intérieur des métaux comme un gaz soumis à la statistique de Fermi. Dans ces conditions, il obtient pour la variation ΔC_{v_e} de la chaleur moléculaire

$$\Delta C_{v_e} = 0{,}8 \cdot 10^{-4}\,RT = 1{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ cal.} \qquad (100)$$

Si l'on considère que le nombre des électrons est égal au nombre des atomes, on trouve que la part de chaleur spécifique qui revient au mouvement des électrons dépend, elle aussi, de la température. Toutefois, la relation établie, bien que valable pour la chaleur spécifique, ne peut pas encadrer les autres phénomènes qui se passent dans le métal, par exemple, la variation de la conductibilité électrique avec la température, etc... Et au point de vue expérimental, tant qu'on établira une relation précise concernant le signe de la grandeur K et la variation ΔC_{v_e} introduite par le mouvement des électrons libres dans la masse du métal, on ne pourra pas tirer des conclusions définitives en comparant les résultats expérimentaux avec la théorie. Même dans le cas où l'on obtient de bons résultats, nous sommes obligés d'admettre que la part qui revient aux électrons dans la chaleur spécifique est soit égale à zéro, soit fonction linéaire de température. Par contre, si la variation produite par les électrons n'est pas linéaire avec la température, on peut la diviser en deux, une partie linéaire qui peut être exprimée par l'équation (97) alors que l'autre partie est une fonction encore indéterminée. Pour l'argent et le platine, par exemple, la part de chaleur spécifique qui revient

aux électrons est très petite, autrement dit, le terme ΔC_{v_e} a des valeurs à peu près nulles. En effet, Born et Brody ont trouvé que pour C_v du platine on obtient 5,955 et Magnus, pour l'argent, la valeur 5,957 ensuite 5,955 à la température ordinaire. De son côté, Klinkhardts a trouvé pour le cuivre à différentes températures les valeurs suivantes :

T°C	C_v	ΔC_{v_e}
293	5,65	0,07
373	5,81	0,02
773	6,01	0,18
1.073	6,36	0,28
1.273	6,50	0,38

On voit que la variation C_{v_e} produite par le mouvement des électrons peut monter jusqu'à 5 p. 100 de la valeur totale de la chaleur spécifique.

Des résultats obtenus jusqu'à présent, on voit que la théorie cinétique n'a pas réussi à donner une explication satisfaisante de la variation des chaleurs spécifiques avec la température. Le principe de l'équipartition de l'énergie et l'utilisation des degrés de liberté dans les gaz et les solides a rencontré de telles difficultés que si on n'a pas mis en discussion leur validité, du moins on a restreint leur domaine d'application. Bref, à l'aide des moyens dont la physique dispose, on n'a pas réussi à expliquer le mécanisme atomique ou moléculaire qui permettrait à l'énergie absorbée du dehors, d'apparaître dans les mesures sous forme de chaleur spécifique, chaleur moléculaire ou chaleur atomique. Dans l'état où se trouvait la physique il y a 25 ans, il n'était pas possible d'espérer une solution heureuse et satisfaisante du problème.

Or, vers la même époque (1899) la question des radiations noires n'avait pas été précisée pour les mêmes raisons, en particulier vu l'insuffisance des principes physiques utilisés jusque-là. C'est alors que le professeur Plank avait proposé la nouvelle théorie de quanta qui se présentait pour la physique comme une véritable révolution. Malgré la nécessité impérieuse de cette nouvelle conception, la majorité des physiciens l'ont reçue tout d'abord avec méfiance. Par suite des résultats inattendus qu'on a obtenus

BOWAT CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

en ce qui concerne l'explication des radiations noires et surtout lorsque Einstein, à l'aide des quanta, réussit à expliquer avec succès les chaleurs spécifiques, cette nouvelle théorie a attiré l'attention.

La chaleur spécifique et la théorie de quanta

Toutes les expériences faites en vue de résoudre le problème des radiations thermiques ainsi que le problème des chaleurs spécifiques n'ont pas mené à un bon résultat jusqu'en 1900. Ce qu'on savait de précis dans le domaine des radiations, ce fut tout d'abord la liaison entre l'intensité, le nombre de vibrations et la température absolue T :

$$K_n = f(\nu \cdot T) \tag{101}$$

relation connue sous le nom de loi de radiation de Kirchoff ou encore loi de radiation du corps noir. Ce sont O. Lummer et W. Wien qui, les premiers en 1895, réalisèrent un corps idéalement noir. Dans un espace vide entouré de tous côtés par des parois non absorbantes (qui reflètent toutes les rayons sans retenir aucun) maintenu à une température constante T de tous les côtés, on a des radiations qui présentent le caractère des radiations noires. Si on fait un petit orifice dans une des parois de l'enceinte, le rayonnement qui s'échappe sera effectivement un rayonnement noir. Plus tard, W. Wien a précisé la relation qui existe entre la longueur d'onde des radiations émises sur le corps noir et la température T à laquelle a lieu l'émission. Cet auteur a démontré la relation :

$$K_\nu = \frac{C}{4\pi} T^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \tag{102}$$

Plus généralement connue sous le nom de *la loi de déplacement de Wien*, elle montre que l'intensité de radiation est proportionnelle à la vitesse de la lumière c à la température T à une fonction $f\left(\frac{\nu}{T}\right)$. L'intensité sera maxima, lorsque la première dérivée $\frac{dK\nu}{d\nu}$ est égale à zéro, soit

$$\frac{dK_\nu}{d\nu} = \frac{c}{4\pi} T^2 f'\left(\frac{\nu}{T}\right) \tag{103}$$

BCU LAUSANNE / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

En admettant que la fonction $f'\left(\frac{\nu}{T}\right)$ a une solution a telle que :

$$f'\left(\frac{\nu}{T}\right) = a \tag{104}$$

Il vient

$$\nu = a\,T \tag{105}$$

On voit ainsi que le nombre de vibrations ν qui correspond au maximum d'intensité, est proportionnelle à la température T et à la constante a. Autrement dit, le maximum d'intensité se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température croît. Pour déterminer la fonction $f\left(\frac{\nu}{T}\right)$, Wien considère que les radiations en général proviennent du choc des électrons avec les atomes et les molécules et que la longueur d'onde ainsi que ν dépendent de la vitesse des électrons ; en appliquant ainsi la relation de Maxwell pour déterminer les vitesses de ces derniers, on obtient pour l'intensité de radiation K_ν la relation

$$K_\nu = 2\,\alpha \frac{\nu^3}{C^2} e^{-\beta \frac{\nu}{T}} \tag{106}$$

où α et β sont deux constantes.

On pensait, à un moment donné, qu'une fois établie la relation (106), le problème des radiations noires était résolu. Mais à la suite des déterminations faites par Lummer et Pringsheim, on a vu que les résultats expérimentaux n'étaient d'accord avec la théorie que seulement pour de basses températures ; par contre, il y avait des écarts considérables pour de hautes températures et un grand nombre de vibrations. En supposant une erreur dans le raisonnement, F. Paschen et M. Planck ont repris l'étude de la question. Ils ont cherché à déterminer la fonction $f\left(\frac{\nu}{T}\right)$ à partir des considérations sur la structure électromagnétique de l'atome. Ainsi, Planck considère que si les électrons qui se trouvent autour du noyau sont dérangés de leur position d'équilibre, commencent à osciller autour de cette position avec la fréquence ν. Les électrons ou oscillateurs, d'après Planck, ont une quantité d'énergie U formée de deux parties ; une revient à l'énergie cinétique U_c égale à $\frac{1}{2}\,m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ et l'autre est l'énergie potentielle U_p,

BOWMAN CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

égale à $\frac{p}{2}x^2$, x étant la distance de l'oscillateur de la position d'équilibre, soit :

$$U = U_c + U_p = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{p}{2} x^2 \tag{107}$$

quand $x = 0$, alors $\frac{dx}{dt} = v_o$, donc

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} mv_o^2 - \frac{1}{2} px^2 \text{ ou } \frac{1}{2} mv_o^2 = U = \frac{1}{2} mv^2 + \frac{p}{2} \cdot x \tag{108}$$

Si nous admettons que jusqu'à un nouveau choc l'énergie U reste constante, alors $dU = 0$, par suite :

$$px \frac{dx}{dt} + m \left(\frac{dx}{dt}\right) \frac{d^2x}{dt^2} = 0. \tag{109}$$

De (108) on obtient

$$m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = mv_0^2 - px^2 \tag{110}$$

ou

$$dt = \frac{dx \sqrt{m}}{\sqrt{mv_0^2 - px^2}} = \frac{dx}{\sqrt{v_0^2 - \frac{p}{m} x^2}}. \tag{111}$$

En écrivant

$$\sqrt{\frac{p}{m}} \cdot x = v_0 \sin \varphi \tag{112}$$

il vient

$$\sqrt{\frac{p}{m}} \cdot dx = v_0 \cos \varphi \, d\varphi \tag{113}$$

qui donne avec (111)

$$dt = \frac{\sqrt{\frac{m}{p}} \cdot v_0 \cos \varphi \, d\varphi}{\sqrt{v_0^2 - v_0^2 \sin^2 \varphi}} = \sqrt{\frac{m}{p}} \cdot d\varphi$$

et par suite

$$t = \sqrt{\frac{m}{p}} \varphi \tag{114}$$

Mais de (112) on en tire $\sin \varphi = \sqrt{\frac{p}{m}} \cdot \frac{x}{v_0}$ de sorte que

$$\varphi = \text{arc sin} \sqrt{\frac{p}{m}} \cdot \frac{x}{v_0} \tag{115}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ou $$t = \sqrt{\frac{m}{p}} \arcsin \sqrt{\frac{p}{m}} \frac{x}{v_0} \qquad (116)$$

ou encore $$x = v_0 \sqrt{\frac{m}{p}} \cdot \sin \sqrt{\frac{p}{m}}\, t \qquad (117)$$

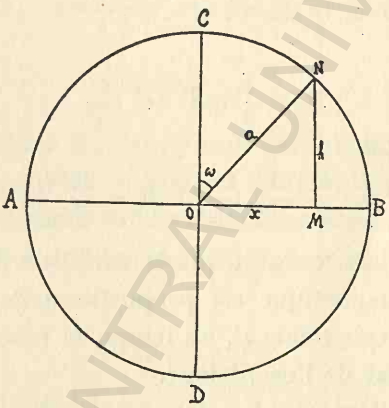
où $v_0 \sqrt{\frac{m}{p}}$ est l'emplitude et $t \sqrt{\frac{p}{m}} = \omega = \frac{2\pi}{\tau}$ la pulsation. La fréquence est donc

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{p}{m}} \qquad (118)$$

la période de chaque vibration étant

$$\tau = \frac{1}{\nu} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{p}} \quad (*) \qquad (119)$$

(*) D'après la figure ci-contre, on voit que l'on a pour :



l'élongation, $x = a \sin \omega t = a \sin 2\pi \frac{t}{\tau} = a \sin 2\pi \nu t$,

la vitesse ; $v = \frac{dx}{dt} = \frac{2\pi}{\tau}\, a \cos 2\pi \frac{t}{\tau}$;

mais $h = a \cos \omega t$, donc $v = \frac{2\pi}{\tau} h$;

l'accélération :

$$\gamma = \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{\tau^2}\, a \sin 2\pi \frac{t}{\tau} = -\frac{4\pi^2}{\tau^2}\, x = -\mathrm{K}x \; ; \quad \left(\mathrm{K} = \frac{4\pi^2}{\tau^2}\right)$$

la force : $\mathrm{X} = m\,\gamma = -m\,\mathrm{K}x$;

l'énergie cinétique :

$$\mathrm{U}_c = \frac{1}{2}\, m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\, mv^2 = \frac{1}{2}\, \frac{4\pi^2}{\tau^2} \cdot h^2 ,$$

l'énergie potentielle :

$$\mathrm{U}_p = \frac{1}{2}\, m\mathrm{K}x^2 , \text{ car } \mathrm{X} = \frac{\partial \mathrm{U}_p}{\partial x} = -m\mathrm{K}x ,$$

BCU RSI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Nous avons supposé que l'énergie totale U reste constante entre deux chocs successifs. En réalité, elle doit varier, d'une part à cause de la perte par radiations et d'autre part à cause de l'absorption d'énergie du milieu extérieur. La variation due à l'émission est donnée par la relation d'Abraham ([26]) :

$$-dU_e = \frac{16\pi^4}{3\lambda^4} a^2 c \cdot d\tau \qquad (120)$$

Et nous avons trouvé (note précédente) que

$$U = U_e + U_p = \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{p}{2} \cdot x^2$$

Par suite il vient :

$$U = \frac{m}{2} a^2 \, 4\pi^2 \, \nu_o^2 \cos^2 2\pi \, \nu_o t + \frac{p}{2} a^2 \sin^2 2\pi \, \nu_o t$$

En écrivant $\nu_o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{p}{m}}$ on obtient $U = a^2 \frac{p}{2}$

ou $$p = 4\pi \, 2\nu_o m \text{ , et } \nu_o = \frac{c}{\lambda}$$

Donc

$$U = \frac{1}{2} m a^2 \, 4\pi^2 \frac{c^2}{\lambda^2} \qquad (121)$$

qui donne avec (120)

$$-dU_e = \frac{8}{3} \frac{\pi^2}{\lambda^2} \frac{1}{mc} \cdot U dt = \frac{8\pi^2 \nu_o^2}{3mc^3} \cdot U dt \qquad (122)$$

De cette manière, on voit que la variation d'énergie dU par émission électromagnétique est proportionnelle au carré de la fréquence, à l'énergie totale U, au temps, et inversement proportionnelle à la masse de l'oscillateur.

Planck ([27]) a démontré la relation suivante, qui donne l'énergie absorbée :

$$dU_a = \frac{4\pi^2}{3cm} K\nu_o \, dt \, , \qquad (123)$$

On voit encore que $h^2 = a^2 - x^2$ qui donne avec l'expression de l'énergie cinétique :

$$U_c = \frac{1}{2} m \frac{4\pi^2}{\tau^2} a^2 - \frac{1}{2} m \frac{4\pi^2}{\tau^2} x^2 = \frac{1}{2} mKa^2 - \frac{1}{2} mKx^2 .$$

Pour $x = 0$, ou $V_0^2 = Ka^2$, et si l'on pose $mK = p$ on obtient :

$$U_c = \frac{1}{2} m v_0^2 - v \frac{p}{2} x^2 ,$$

ou

$$U = U_e + \frac{p}{2} x^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{p}{2} x^2$$

ou pour N oscillateurs $\frac{4\pi^2}{3cm}$ NKνdt, d'où l'on voit encore que l'absorption d'énergie de l'extérieur est inversement proportionnelle avec la masse m.

Considérons un grand nombre d'oscillateurs N, de fréquence ν_0. Après le temps dt, l'énergie de chaque oscillateur sera

$$\overline{U}_n = \frac{1}{N}\sum U \; ; \; \sum U = N\overline{U} \tag{124}$$

De (124) et (122) on obtient :

$$-\sum dU_e = \frac{8}{3}\frac{\pi^2}{c^3}\frac{\nu}{m}\,dt \cdot N\overline{U} \tag{125}$$

Pour l'état d'équilibre, lorsque l'énergie absorbée est égale à l'énergie rayonnée, on écrit, en égalant (123) et (125)

$$\frac{4}{3}N\frac{\pi^2}{cm}NK_\nu\,dt = \frac{8}{3}N\overline{U}\frac{\pi^2}{c^3}\frac{\nu^2}{m}\cdot dt \tag{126}$$

ou encore

$$K_\nu = 2\frac{\nu^2}{c^2}\overline{U} \tag{127}$$

Pour déterminer K_ν dans cette relation, il faut chercher l'énergie moyenne d'un oscillateur. Le problème ainsi posé a été traité de deux manières différentes. Tout d'abord, Planck en utilisant des déductions du second principe de la thermodynamique, a trouvé

$$\overline{U} = \alpha\,\nu\, e^{-\beta\frac{\nu}{T}} \tag{128}$$

qui donne avec (127)

$$K_\nu = 2\alpha\frac{\nu^3}{c^2}\, e^{-\beta\frac{\nu}{T}} \tag{129}$$

Soit exactement la loi de Wien, applicable seulement à basse température, et grand nombre de vibrations.

Rayleigh, puis Jeans ont utilisé la mécanique statistique classique en appliquant le principe de l'équipartition à l'oscillateur de Planck, auquel ils ont attribué un seul degré de liberté. Si l'oscillateur en question effectue des vibrations harmoniques, son énergie cinétique moyenne est égale à son énergie potentielle moyenne, autrement dit $\overline{U} = \frac{2KT}{2}$ de sorte que (127) devient

BOURLA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$K_\nu = 2\frac{\nu^2}{c^2}KT \qquad (130)$$

Mais cette fois-ci, l'expérience a montré que (130) n'est correcte que pour des températures élevées et pour un faible nombre de vibrations. Il résultait ainsi un conflit difficile à éviter entre la théorie et l'expérience. Et c'est pour éviter ces difficultés que Planck a été conduit à abandonner les conceptions classiques de la continuité de l'énergie. Dans un travail publié dans les *Annalen der Physik* (4, p. 833, 1901), il proposa l'hypothèse célèbre d'après laquelle un oscillateur quelconque ne peut recevoir ni céder de l'énergie que sous forme de quanta entières, telles que $\varepsilon = h\nu$, h étant une constante universelle (dite constante de Planck) et ν la fréquence de l'oscillateur. Il fallait admettre alors que l'énergie de n'importe quel oscillateur doit être nécessairement à chaque instant égale à un nombre entier de quanta. Cette simple hypothèse a permis de traiter le problème dont il s'agit, d'une manière fort correcte et très satisfaisante.

Pour déterminer l'énergie moyenne $\overline{U}$ d'un oscillateur, il suffit donc d'ajouter les nombres des quanta distribués sur tous les oscillateurs présents, et de diviser par le nombre d'oscillateurs. On peut, par exemple, admettre que sur l'oscillateur N_0 il y a zéro quanta, sur N_1, une quanta, sur N_2 deux quanta, ainsi de suite. On aura évidemment

$$\overline{U} = \frac{0N_0 + \varepsilon N_1 + 2\varepsilon N_2 + \cdots}{N} \qquad (131)$$

Essayons, moyennant la mécanique statistique classique, de trouver la distribution la plus probable des quanta entre les oscillateurs présents dans le système. On sait par ailleurs qu'un événement est possible lorsque la probabilité respective a la plus grande valeur possible. Soit par exemple trois quanta à distribuer sur trois oscillateurs N_1, N_2, N_3 ; on peut effectuer l'opération de plusieurs façons différentes :

a) Un quantum par oscillateur, soient εN_1, εN_2 et εN_3. Il n'y a évidemment qu'un seul cas de répartition ;

b) Trois quanta sur un oscillateur et aucun sur les deux autres. Il y a trois cas possibles : 1° $3\,\varepsilon N_1$, $0N_2$, $0N_3$; 2° $0N_1$, $3\,\varepsilon N_2$ et $0N_3$; 3° $0N_1$, $0N_2$ et $3\,\varepsilon N_3$;

c) Deux quanta sur un oscillateur, un quantum sur le

deuxième et aucun sur le troisième. En effectuant les combinaisons on trouve six cas possibles, soit : 1° 2 ε N_1, ε N_2, ON_3 ; 2° 2 ε N_1 ON_2, ε N_3 ; 3° ε N_1, 2 ε N_2, ON_3 ; 4° ε N_1, ON_2, 2 ε N_3 ; 5° ON_1, 2 ε N_2, ε N_3 ; 6° ON_1, ε N_2, 2 ε N_3.

On voit que la probabilité du cas *a* est $\frac{1}{10}$, celle du cas *b*, $\frac{3}{10}$ enfin celle du cas *c* est $\frac{6}{10}$. Ainsi il y a de grandes chances pour que l'événement *c* se produise. Si nous considérons un très grand nombre de quanta et d'oscillateurs, on peut montrer que le nombre de cas les plus probables est si considérable que les autres cas possibles peuvent pratiquement être négligés. Pour fixer les idées, considérons un morceau de métal contenant par exemple 10^{22} atomes. Ces derniers sont animés d'un mouvement désordonné, régi par les lois du hasard, de telle sorte qu'il n'y ait aucune direction privilégiée. Plus exactement, il y aura à chaque instant autant d'atomes dont les composantes de vitesses seront dirigées vers le plancher, que d'atomes dont les déplacements instantanés seront dirigés vers le plafond. De même, le calcul statistique montre qu'au même moment le nombre d'atomes se dirigeant à droite est égal au nombre de ceux projetés par l'agitation thermique vers la gauche. La distribution des directions et des vitesses étant uniforme et isotrope, le morceau de métal dont il s'agit gardera pendant un temps infiniment long la position d'équilibre moyen sur son support. Mais tous les autres cas étant possibles, il peut se produire à un moment donné une coïncidence des directions et des vitesses telle que le bloc de métal sera projeté au plafond. Or ce cas est précisément tellement peu probable qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans nos considérations sur la nature du monde physique. De la sorte, nous sommes en droit d'affirmer que les miracles contraires aux lois de l'énergétique pourraient bien se produire, à condition toutefois d'attendre quelques 10^{70} années pour les voir se réaliser, une seule fois sous nos yeux ; et encore faut-il que nous soyons patients, pleins de bonne volonté et prêts à recommencer l'expérience dès le début, si par suite des fluctuations de probabilité, le phénomène n'avait pas eu lieu. En outre, si de bonne foi, quelque savant s'avisait d'affirmer avoir assisté à un tel spectacle, les qui-de-droits n'hésiteraient pas à le considérer comme

BOSTON UNIVERSITY LIBRARY

ne possédant pas toutes ses facultés d'esprit. Tel est le sens que la mécanique statistique attribue à la possibilité d'un événement quelconque. Sans crainte de nous tromper, nous pouvons être certains que si un phénomène est très probable, il se réalisera ; par contre, une probabilité très faible indique un événement excessivement rare, un miracle si l'on veut, qui pour notre échelle de temps ne compte guère. Cette conception statistique, faisant intervenir dans les calculs un très grand nombre d'atomes ou de molécules, permet de tirer des conclusions moyennes sans doute, mais très certaines. Sans insister sur les résultats obtenus dans la théorie cinétique des gaz, nous dirons seulement qu'au point de vue de ce travail, la mécanique statistique a permis en quelque sorte *une explication* du second principe, ou principe de l'évolution, et plus exactement de l'entropie.

C'est Boltzmann qui a établi la liaison entre la probabilité la plus probable d'un événement et le second principe. En thermodynamique classique, on avait montré que dans un système isolé du reste du monde qui subit des transformations, l'entropie croît toujours si la transformation est irréversible, mais elle reste constante pour une transformation réversible. Un exemple concret est donné par le mélange de deux gaz. Considérons un récipient divisé en deux compartiments par une paroi. Introduisons un gaz dans l'un de ces compartiments, faisons le vide dans l'autre, puis supprimons la paroi. On trouve que le gaz se répartit uniformément dans tout le récipient. Conformément au second principe de la thermodynamique, l'entropie du système a augmenté ; le gaz ne peut pas revenir à l'état initial sans l'intervention d'une cause extérieure, car cela exige que l'entropie soit revenue à une valeur plus petite, ce qui est contraire à la thermodynamique. Pourquoi cette irréversibilité ? L'énergétique classique ne peut pas donner de réponse à cette question.

Mais plaçons-nous à l'échelle microscopique et imaginons un observateur minuscule situé à l'endroit de la paroi séparant les deux compartiments. Il pouvait constater qu'au moment de la suppression de la paroi, un très grand nombre de molécules se précipiteront dans le deuxième compartiment, et au bout de quelque temps, la distribution moléculaire sera la même dans les deux compartiments. Il pouvait encore observer que le nombre de molécules qui se déplacent d'un compartiment dans l'autre,

BCU LAUSANNE CENTRALE UNIVERSITY LIBRARY

dans un sens ou en sens contraire, est toujours le même et qu'à ce point de vue il n'y a absolument pas de direction plus favorisée, l'espace étant pour lui isotrope au point de vue distribution de vitesses et de directions. En maintenant constantes les conditions du gaz, il n'y a pas de raisons que la situation change en quoi que ce soit. Il est impossible d'affirmer qu'à un moment donné toutes les molécules du compartiment primitivement vide, rentreront toutes simultanément dans le compartiment ayant contenu le gaz au commencement de l'expérience. Ainsi l'état le plus probable du système est une distribution uniforme, correspondant à la même densité partout dans les deux compartiments. Or cet état correspond également au maximum d'entropie et réciproquement. L'expression de cette liaison est donnée par la relation de Boltzmann (*)

(*) L'entropie est une fonction de probabilité $S = f(w)$. Dans un système formé de deux parties indépendantes d'entropies S_1 et S_2 et dont les probabilités respectives sont w_1 et w_2, on a :

(a) $S = f(w_1)$ et (b) $S_2 = f(w_2)$ et l'entropie totale (c) $S_1 + S_2$.

On obtient :

$$\text{(d)} \quad f(w_1) + f(w_2) = S_1 + S_2 = f(w_1 w_2),$$

dont la différentielle par rapport à w_1 est

$$\text{(e)} \qquad \frac{df(w_1)}{dw_1} = w_2 \frac{df(w_1 w_2)}{d(w_1 w_2)},$$

et de cette dernière par rapport à w_2 :

$$\text{(f)} \qquad \frac{df(w_1 w_2)}{d(w_1 w_2)} + w_1 w_2 \frac{d^2 f(w_1 w_2)}{d(w_1 w_2)} = 0 .$$

Posons $w = w_1 w_2$ il vient :

$$\text{(g)} \qquad f'(w) + w \frac{df'(w)}{dw} = 0 \text{ et (h) } \frac{f'(w)}{w} dw + df(w) = 0 .$$

En intégrant (h) il vient :

(i) Log $[f'(w)w]$ = constante ; ou $f'(w)w = K$.

Ou encore (j) $df(w) = K \dfrac{dw}{w}$, qui par une nouvelle intégration donne :

(k) $f(w) = K \log w +$ const., ou

(l) $S = K \log w +$ const.

Cette dernière équation peut s'écrire encore :

$f(w_1 w_2) = K \log (w_1 w_2) +$ const., ou

(m) $f(w_1 w_2) = K \log w_1 + K \log w_2 +$ constante.

Mais on a partiellemnt :

$f(w_1) = K \log w_1 +$ constante et $f(w_2) = K \log w_2 +$ constante,

de sorte que (m) peut s'écrire :

(n) $f(w_1 w_2) = f(w_1) + f(w_2)$ constante,

En comparant les équations (n) et (d) on voit que la constante est nulle.

BCUASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$S = K \log W + \text{const} \tag{132}$$

La constante étant nulle, il reste seulement :

$$S = K \log W \tag{133}$$

Par une série de transformations en partant de cette équation, et en tenant compte de (131), Planck a démontré la relation

$$U = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}} - 1} \tag{134}$$

qui donne l'énergie moyenne U d'un oscillateur comme fonction du quantum et de la température absolue. En substituant (134) dans l'équation (130), on obtient :

$$K_\nu = 2\frac{\nu^2}{c^2}\overline{U} = 2\frac{\nu^2}{c^2} \cdot \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}} - 1} \tag{135}$$

Or, puisque $\varepsilon = h\nu$, il vient :

$$K_\nu = 2 \cdot \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} \tag{137}$$

qui donne avec (134) :

$$K_\nu = 2\frac{\nu^2}{c^2} \cdot KT \tag{137}$$

qui est la relation de Rayleigh et Jeans valable pour de hautes températures et faible nombre de vibrations. Au contraire, si la température est basse et le nombre de vibrations grand, la relation de Planck (136) se réduit en négligeant le terme $e^{-\frac{h\nu}{KT}}$ à

$$K\nu = 2\frac{h\nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{KT}} \tag{138}$$

et si l'on pose $h = \alpha$ et $\frac{h}{K} = \beta$ on obtient la formule de Wien

$$K_\nu = 2\alpha\frac{\nu^3}{c^2} e^{-\beta\frac{\nu}{T}}. \tag{139}$$

Enfin, en développant en série $e^{-\beta\frac{\nu}{T}}$ et en négligeant les termes d'ordre supérieur, on obtient

$$\overline{U} = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{\varepsilon}{KT} - 1} = KT \tag{140}$$

avec $\varepsilon = h\nu$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

On peut trouver la relation de Planck par différentes méthodes. Nous allons suivre la voie statistique. Soit N un très grand nombre de molécules contenues dans une molécule-gramme, distribués dans un volume V qu'on suppose divisé en un grand nombre de compartiments contenant chacun N_n de ces molécules. La probabilité pour que le premier de ces derniers contienne 0 molécules, le deuxième une, le troisième deux, etc..., est donnée par la relation

$$w = \frac{N!}{N_0!\ N_1\ N_2!\ N_3!} \tag{141}$$

avec $N_0 + N_1 + N_2 + \ldots N_n = N$.

Appliquons la formule de Stirling

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

N étant très grand. On obtient :

$$w = \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^{N_0 + N_1 + N_2 \cdots}}{\left(\frac{N_0}{e}\right)^{N_0} \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1} \left(\frac{N_2}{e}\right)^{N_2} \ldots} \tag{142}$$

ou

$$w = \left(\frac{N}{N_0}\right)^{N_0} \left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1} \left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2} \ldots \tag{143}$$

On prend le logarithme de (142) et en substituant en (143) les valeurs

$$\frac{N_0}{N} = \omega_0\,, \quad \frac{N_1}{N} = \omega_1\,, \quad \frac{N_2}{N} = \omega_2 \ldots.$$

il vient

$$\text{Log } w = -N(\omega_0 \log \omega_0 + \omega_1 \log \omega_1 + \omega_2 \log \omega_2 + \ldots) \tag{144}$$

ou encore :

$$\log w = -N \sum_{m=0}^{m=\infty} \omega_m \log \omega_m\,. \tag{145}$$

En tenant compte de la relation $S = K \log w$ il vient

$$S = -KN \sum_{m=0}^{m=\infty} \omega_m \log \omega_m \tag{146}$$

dont la première dérivée est

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$dS = -KN \sum_{m=0}^{m=\infty} (1 + \log \omega_m)\, d\omega_m = 0 . \qquad (147)$$

Mais $\omega_0 + \omega_1 + \omega_2 \ldots = 1$, par suite

$$\sum_{m=0}^{m=\infty} \omega_m = 1 ; \qquad \sum_{m=0}^{m=\infty} d\omega_m = 0 \qquad (148)$$

Si le nombre total de quanta représentant l'énergie U sont distribués de la manière suivante :

$$U = N_0 O + \varepsilon N_1 + 2\,\varepsilon N_2 + 3\,\varepsilon N_3 \ldots \qquad (149)$$

ou encore

$$U = N\varepsilon(\omega_1 + 2\,\omega_2 + \omega_3 \ldots)$$

on obtient :

$$\frac{U}{\varepsilon N} = \sum m\,\omega_m , \qquad (150$$

dont la dérivée est $\sum m d\,\omega_m = 0 \qquad (151)$

les $\sum$ étant étendues depuis $m = 0$ à $m = \infty$.

En développant la relation (147) et en substituant $d\omega_0$, $d\omega_1$. par leurs valeurs tirées de (148) et (151) on obtient, en faisant les réductions :

$$dS = -KN \left[\sum d\omega_m \} \log \omega_m + m (\log \omega_0 - \log \omega_1) - \log \omega_0 \{ \right] - 0 \qquad (152)$$

Posons : $\log \omega_1 - \log \omega_0 = \log \beta$

$\log \omega_0 = \log \alpha$

et substituons. Il vient

$$\sum \log \omega_m = \sum m \log \beta + \log \alpha , \qquad (153)$$

$$\sum \omega m = \sum \alpha \beta^m \qquad (154)$$

En tenant compte de (148) l'équation précédente devient

$$\alpha \sum \beta^m = \frac{\alpha}{1-\beta} = 1 \qquad (155)$$

car

$$\sum \beta^m = 1 + \beta + \beta^2 + \cdots = \frac{1}{1-\beta} .$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De (155) et de (150) on obtient

$$\alpha \sum m\beta^m = \frac{U}{\varepsilon N} = \frac{\alpha\beta}{(1-\beta)^2} = \frac{\beta}{1-\beta} \qquad (156)$$

puisque

$$\sum m\beta^m = 1 + 2\beta^2 + 3\beta^2 \cdots = \frac{\beta}{(1+\beta)^2}$$

Pour déterminer l'entropie S on substitue en (146) l'équation (153) ce qui donne

$$S = -kN \sum \alpha\beta^m (m \log \beta + \log \alpha) \qquad (157)$$

ou encore

$$S = -kN\alpha \log \beta \sum m\beta - kN\alpha \log \alpha \sum \beta^m$$

et finalement

$$S = -kN \log \beta \cdot \frac{\beta}{1-\beta} - kN \log (1-\beta) . \qquad (158)$$

Or on a, d'après le second principe :

$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$ qu'on peut écrire $\frac{dS}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dU} = \frac{1}{T}$, ce qui donne avec les valeurs de $\frac{dS}{d\beta}$ et $\frac{d\beta}{dU}$ tirés de (158) et de (157 *bis*) :

$$\frac{dS}{d\beta} = -kN \left[\frac{1}{1-\beta} + \frac{\log \beta}{1-\beta} + \frac{\log \beta}{(1-\beta)^2} \beta - \frac{1}{1-\beta} \right] . \qquad (159)$$

En développant et en faisant les réductions il vient

$$\frac{dS}{d\beta} = -kN \frac{\log \beta}{(1-\beta)^2} \qquad (160)$$

de (157*bis*) on obtient :

$$\frac{dU}{d\beta} = \varepsilon N \left[\frac{1}{1-\beta} + \frac{\beta}{(1-\beta)^2} \right] = \varepsilon N \frac{1}{(1-\beta)^2} . \qquad (161)$$

En substituant (160) et (161) dans la relation donnant dS en fonction de U, de T et de β, il vient :

$$-kN \frac{\log \beta}{(1-\beta)^2} \cdot \frac{1}{2N} (1-\beta)^2 = -\frac{k}{2} \log \beta = \frac{1}{T} . \qquad (162)$$

Donc

$$\beta = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad (163)$$

Mais $\bar{U} = \frac{U}{N}$ et en tenant compte de ce que $U = \varepsilon N \sum m\omega^m$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

il vient

$$\bar{U} = \varepsilon \sum m\omega^m = \varepsilon\,\alpha \sum m\beta^{m-1} = \frac{\varepsilon\alpha\beta}{(1-\beta)^2} = \frac{\varepsilon\beta}{1-\beta} \qquad (164)$$

et enfin

$$\bar{U} = \frac{\varepsilon}{\beta^{-1}-1} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}}-1}$$

qui est la relation de Planck.

Les constantes universelles qui entrent dans les formules quantiques ont été déterminées par plusieurs méthodes différentes. On a trouvé pour la constante h de Planck, la valeur $6{,}415.10^{-27}$ ergs/sec. et pour la constante k de Boltzmann la valeur $1{,}34.10^{-16}$ ergs/degré. Avec ces valeurs et avec la détermination de R on a déduit la valeur du nombre N d'Avogadro.

Des relations $PV = \frac{1}{3} N\, mv^2$ et $\bar{U} = \frac{1}{2} mv^2$ il résulte

$$P = \frac{2}{3} n\bar{U} \quad ; \quad PV = \frac{2}{3} NV \cdot \bar{U}\,.$$

Pour une molécule-gramme occupant le volume V on obtient

$$PV = \frac{2}{3} N\bar{U} \quad \text{où} \quad N = nV\,,$$

mais puisque $PV = RT$, il vient $RT = \frac{2}{3} N\bar{U}$.

L'énergie cinétique $\bar{U}$ d'une molécule à trois degrés de liberté (du moment de translation) est égale à $\frac{3}{2} kT$. Par suite pour N molécules on aura

$$RT = \frac{2}{3} N \cdot \frac{3}{2} kT \quad \text{donc} \quad R = Nk \text{ et } N = \frac{R}{k}\,.$$

On a $R = 8{,}31.10^7$ ergs, $k = 1{,}34.10^{-16}$ ergs soit

$$N = \frac{R}{k} = 6{,}11.10^{23}\,.$$

D'autres méthodes ont conduit avec une concordance remarquable à la même valeur (Perrin, $6{,}5.10^{23}$, Svedberg, $6{,}2.10^{23}$, Brillouin, $6{,}9.10^{23}$, Rutherford, 6.10^{23}, Millikan, $6{,}06.10^{23}$, Mme Curie, $6{,}5.10^{23}$, Regener, $6{,}05.10^{23}$, etc...).

BCU LAUSANNE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAPHIE

(1) Griffiths, *Rapport au Congrès de Physique*, p. 181, Paris, 1900.
(2) Welden, *Wiedemann Annalen* **21**, p. 31 (1884).
(3) Dulong et Petit, *Ann. Chim. et Phys.* **10**, p. 395 (1819).
(4) Weber, *Pogg. Annalen* **154**, p. 367 (1875).
(5) Moissan et Gauthier, *Ann. Chim. et Phys.* **7**, p. 568 (1896).
(6) Behn, *Wied. Ann.* **66**, p. 236 (1898).
(7) Boutschew, *Dissertation*, Zürich, 1900.
(8) Mollier, *Ztes. Ver. deutsch. Ing.* **48**, p. 271 (1904).
(9) Mie, *Ann. der Physik* **11**, p. 678 (1903).
(10) Gruneisen, *Ann. de Phys.* **39**, p. 272 (1912).
(11) Simion et Kippert, *Zts. f. Physik. Chem.* **135**, p. 113 (1928).
(12) Nernst et Lindemann, *Zts. f. Electrochem.* **17**, p. 272 (1911).
(13) Magnus, *Zts. f. Elektrochem.* **16**, p. 273 (1910).
(14) Pier, *Zts. f. Electrochem.* **15**, p. 546 (1909); **16**, p. 897 (1910).
(15) Poincaré, *Calcul des probabilités*, Paris, 1912, p. 85.
(16) Scheel et Heuse, *Ann. der Physik.* **40**, p. 473 (1913).
(17) Eucken, *Verh. d. Physik.* **59**, p. 86 (1919).
(18) Kundt et Warburg, *Pagg. Ann.* **157**, p. 253 (1876).
(19) Scheel et Heuse, *Ann. der Physik.* **40**, p. 473 (1913).
(20) Nernst, *Zts. f. Electrochem.* **17**, p. 272 (1911).
(21) Vollers, *Dissertation*, Berlin, 1908.
(22) Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 4. Auff., S. 772 (1924).
(23) Richarz, *Wied Annalen* **48**, p. 708 (1893).
(24) Born et Brody, *Zts. f. Phys.* **6**, p. 132 (1921).
(25) Schrödinger, *Zts. f. Phys.* **11**, p. 170 (1922).
(26) Abraham, *Théorie de l'Electricité*, 2e éd., p. 65.
(27) Planck, *Ann. der Phys.* **1** (1900).

Imp. G. Thone, Liège (Belgique)

BCU IASI / UNIVERSITY LIBRARY

ACTUALITES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.

F. ENRIQUES
De l'Académie *Dei Lincei*
Professeur à l'Université de Rome
PHILOSOPHIE ET HISTOIRE DE LA PENSÉE SCIENTIFIQUE

Ch. FABRY
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
OPTIQUE

E. FAURE-FREMIET
Professeur au Collège de France
BIOLOGIE
(Embryologie et Histogenèse)

Ch. FRAIPONT
Professeur à la Faculté des Sciences de Liège
PALÉONTOLOGIE ET LES GRANDS PROBLÈMES DE LA BIOLOGIE GÉNÉRALE

Maurice FRECHET
Professeur à la Sorbonne
ANALYSE GÉNÉRALE

M. L. GAY
Professeur de Chimie-Physique à la Faculté des Sciences de Montpellier
THERMODYNAMIQUE ET CHIMIE

J. HADAMARD
Membre de l'Institut
ANALYSE MATHÉMATIQUE ET SES APPLICATIONS

Victor HENRI
Professeur à l'Université de Liège
PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

A. F. JOFFE
Directeur de l'Institut Physico-Technique de Leningrad
PHYSIQUE DES CORPS SOLIDES

A. JOUNIAUX
Professeur à l'Institut de Chimie de Lille
CHIMIE ANALYTIQUE
(Chimie-Physique, minérale et industrielle)

P. LANGEVIN
Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France
I. — RELATIVITÉ
II. — PHYSIQUE GÉNÉRALE

Louis LAPICQUE
Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE DU SYSTÈME NERVEUX

A. MAGNAN
Professeur au Collège de France
MORPHOLOGIE DYNAMIQUE ET MÉCANIQUE DU MOUVEMENT

Ch. MARIE
Directeur de Laboratoire à l'Ecole des Hautes-Etudes
ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE

Ch. MAURAIN
Membre de l'Institut
Doyen de la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Physique du Globe
PHYSIQUE DU GLOBE

André MAYER
Professeur au Collège de France
Membre de l'Académie de Médecine
PHYSIOLOGIE

Henri MINEUR
Astronome à l'Observatoire de Paris
Maître de Recherches
ASTRONOMIE STELLAIRE

Chr. MUSCELEANU
Professeur à la Faculté des Sciences de Bucarest
PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

M. NICLOUX
Professeur à la Faculté de Médecine de Strasbourg
CHIMIE ANALYTIQUE
(Chimie organique et biologique)

P. PASCAL
Correspondant de l'Institut
Professeur à la Sorbonne et à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures
CHIMIE GÉNÉRALE et MINÉRALE

Ch. PEREZ
Professeur à la Sorbonne
BIOLOGIE ZOOLOGIQUE

J. PERRIN
Membre de l'Institut
Prix Nobel de Physique
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
ATOMISTIQUE

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE

BCU Lausanne

ACTUALITES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.

Marcel PRENANT
Professeur à la Sorbonne
I. — BIOLOGIE ÉCOLOGIQUE
II. — LEÇONS DE ZOOLOGIE

A. REY
Professeur à la Sorbonne
HISTOIRE DES SCIENCES

Y. ROCARD
Maître de Recherches
THÉORIES MÉCANIQUES
(Hydrodynamique-Acoustique)

R. SOUEGES
Chef de Travaux
à la Faculté de Pharmacie
EMBRYOLOGIE
ET MORPHOLOGIE VÉGÉTALES

TAKAGI
Professeur à l'Université Impériale de Tokyo
MATHÉMATIQUES GÉNÉRALES

TAMIYA (HIROSHI)
Membre du Tokugawa Biologisches
Institut-Tokio
BIOLOGIE (Physiologie cellulaire)

A. TCHITCHIBABINE
Membre de l'Académie des Sciences
de l'U. R. S. S.
CHIMIE ORGANIQUE
(Série hétérocyclique)

Georges TEISSIER
Sous-directeur de la Station
Biologique de Roscoff
BIOMÉTRIE
ET STATISTIQUE BIOLOGIQUE

G. URBAIN
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
de Paris
THÉORIES CHIMIQUES

Pierre URBAIN
Maître de Conférences à l'Institut
d'Hydrologie et de Climatologie
de Paris
GÉOCHIMIE

L. VERLAINE
Professeur à l'Université
de Liège
PSYCHOLOGIE ANIMALE

P. WEISS
Membre de l'Institut
Directeur de l'Institut de Physique
de l'Université de Strasbourg
MAGNÉTISME

R. WURMSER
Directeur du Laboratoire
de Biophysique
de l'Ecole des Hautes-Etudes
BIOPHYSIQUE

ACTUALITES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

Série 1935 (suite).

312. G. A. Boutry. Les phénomènes photoélectriques et leurs applications. Phénomènes photoémissifs . . . . . 20 »
313. G. A. Boutry. Les phénomènes photoélectriques et leurs applications. Cellules photoémissives . . . . . 15 »
314. Daniel Auger. Comparaison entre la rythmicité des courants d'action cellulaires chez les végétaux et chez les animaux . . . . . 20 »
315. Marcel Mathieu. Réactions topochimiques (Généralités) . . . . . 12 »
316. Marcel Mathieu. La nitration de la cellulose (Réaction topochimique) . . 12 »
317. Marcel Mathieu. La gélatinisation des nitrocelluloses (Réaction topochimique) . . . . . 12 »
318. René Souèges. La segmentation. Deuxième fascicule : III. Les phénomènes externes. IV. Les blastomères . . . . . 16 »
319. Pierre Gavaudan et Yu Chin-Chen. Centrosomes et extrusions chromatiques chez les Angiospermes . . . . . 15 »
320. Louis Verlaine. Histoire naturelle de la connaissance chez le singe inférieur. II. Le Syncrétique . . . . . 12 »
321. Chr. Musceleanu. Chaleur spécifique et théorie de Quanta. Première partie 15 »
322. Chr. Musceleanu. Chaleur spécifique et théorie de Quanta. Deuxième partie 12 »
323. Claude Chevalley. L'arithmétique dans les algèbres de matrices . . . . . 10 »
324. P. Lainé. Biréfringence magnétique de l'oxygène liquide, de l'azote liquide et de leurs mélanges . . . . . 15 »
325. Ch. Platrier. Cinématique du solide et théorie des vecteurs . . . . . 12 »
326. Ch. Platrier. La masse en cinématique et théorie des tenseurs du second ordre . . . . . 18 »
327. Ch. Platrier. Cinématique des milieux continus . . . . . 8 »

Imp. G. Thone, Liège (Belgique)